



FR 2,772,370

(51) International Patent Classification: C06D 5/06, C06B 23/02		(13) A1	(11) Int. Publication Number: WO 9931029 (43) International Publication Date: 24 June 1999	
(21) Intern. Appl. Number: PCT/FR98/02684 (22) International Filing Date: 10 December 1998 (25) Language of original filing: fr (26) Language of application publication: fr		Priority: (31) Number (32) Date (33) (34) 97/15745 12 December 1997 FR		
(72) Inventor(s); and (75) Applicant(s)/Inventor(s): FONBLANC, Gilles [FR/FR]; 66, rue Murat, F-33000 Bordeaux (FR). (74) Agent(s)/Common Repr.: SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS; Service Propriété Industrielle, 12, quai Henri IV, F-75181 Paris Cedex 04 (FR).				
(81) Designated States: EP (AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE).				

(57) Abstract:

The invention concerns pyrotechnic mixtures generating non-toxic gases characterised in that they essentially consist of a cross-linkable reducing binder based on epoxy resin or silicone resin, an oxidising filler based on ammonium perchlorate and a chlorine scavenger such as sodium nitrate and energetic additives consisting of a cupric compound such as cupric oxide or basic copper nitrate and of a nitrogenated organic compound such as, for example, nitroguanidin or guanidine nitrate. The filler can also contain potassium perchlorate. Said compositions burn at moderate temperatures generating gases rich in nitrogen and poor in nitrogen oxides and carbon monoxide. They are most suitable as pyrotechnic load for gas generators designed to inflate protective air bags for motor vehicle passengers.

BEST AVAILABLE COPY



La présente invention se rapporte au domaine technique de la génération pyrotechnique de gaz utilisables notamment dans les systèmes de protection des occupants d'un véhicule automobile au moyen de
5 coussins qui sont gonflés par les gaz de combustion d'un chargement pyrotechnique. Plus précisément l'invention concerne des compositions pyrotechniques générant à des températures acceptables pour la sécurité automobile des gaz propres, dits "froids", riches en azote et non-
10 toxiques.

Pour différents besoins pyrotechniques et notamment pour assurer un gonflement correct des coussins de protection, les générateurs pyrotechniques de gaz
15 doivent fournir en des temps extrêmement courts, de l'ordre de trente millisecondes, des gaz propres c'est-à-dire exempts de particules solides susceptibles de constituer des points chauds pouvant endommager la paroi du coussin, et non toxiques c'est-à-dire à faible
20 teneurs en oxydes d'azote, en oxydes de carbone et en produits chlorés.

Diverses familles de compositions pyrotechniques ont été développées dans ce but.

25 Une première famille concerne les compositions à base d'azoture alcalin ou alcalino-terreux en présence d'un oxydant minéral comme le nitrate de potassium ou d'un oxyde métallique. Ces compositions qui peuvent le cas échéant comporter un liant présentent des
30 inconvénients majeurs. D'une part elles produisent lors de leur combustion beaucoup de poussières qui doivent être filtrées par des systèmes de filtration relativement importants, ce qui augmente à la fois le poids et le prix du générateur. D'autre part les
35 azotures sont des produits très toxiques qui présentent

de surcroît la possibilité de former des azotures de plomb ou d'autres métaux lourds qui sont des explosifs primaires. Ces compositions sont donc difficiles à conserver dans de bonnes conditions pendant plusieurs années dans un véhicule automobile.

Une seconde famille concerne les compositions à base de nitrocellulose et de nitroglycérine. Ces compositions, encore connues sous l'appellation de "poudres à double base", sont très intéressantes car elles brûlent très vite et sans produire de poussière. Mais elles présentent toutefois l'inconvénient de ne pas être totalement stables dans le temps, phénomène qui, au fil des ans, altère l'efficacité de ces compositions dans un véhicule automobile.

Une troisième famille concerne les compositions dites "composites" constituées fondamentalement par un liant organique et par une charge minérale oxydante comme notamment un perchlorate minéral. Ces compositions sont à priori très intéressantes car elles présentent une bonne vitesse de combustion et une excellente stabilité au vieillissement.

Il a ainsi été proposé par le brevet FR-A-2 137 619 ou par son correspondant US-A-3, 723, 205 des compositions dont le liant est un chlorure de polyvinyle et dont la charge oxydante est un perchlorate d'ammonium en présence de nitrate de sodium comme capteur interne de chlore. Néanmoins l'emploi d'un liant chloré en présence de charges énergétiques est d'une mise en oeuvre délicate, notamment au plan de la sécurité et de la non toxicité des gaz générés.

Il a aussi été proposé des compositions composites constituées par un liant silicone réticulable à température ambiante, encore connu sous l'appellation de liant "RTV" (Room Temperature Vulcanizable), et de perchlorate de potassium, l'atome de potassium jouant le rôle de capteur interne de chlore. De telles compositions sont, par exemple, décrites dans les brevets FR-A-2 190 776 et FR-B-2 213 254 ou dans leurs correspondants américains US-A-3,986,908 et US-A-3,964,256. Ces compositions présentent cependant l'inconvénient de générer des gaz très riches en oxygène qui ne sont pas recherchés par les constructeurs de l'industrie automobile.

Il a alors été proposé des compositions composites constituées par un liant silicone et par un mélange de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium. De telles compositions qui sont pas exemple décrites dans le brevet français FR-A-2 728 562 ou dans son correspondant américain US-A-5 610 444, génèrent bien des gaz propres, riches en azote et non toxiques mais présentent l'inconvénient de brûler à des températures très élevées.

Il a également été proposé des compositions à base de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium mélangés à des composés nitrés comme des azotures ou des nitrures métalliques. Ces compositions qui sont par exemple décrites dans le brevet américain US-A-3 814 694 présentent cependant les inconvénients mentionnés précédemment à propos des compositions contenant des azotures.

Il a enfin également été proposé des compositions constituées par un mélange de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium associé à un composé azoté du

triazole ou du tétrazole. De telles compositions qui sont par exemple décrites dans le brevet américain US-A-4 909 549 génèrent bien des gaz propres, riches en azote mais ces gaz sont relativement toxiques et doivent
5 être dilués avec l'air pour pouvoir être utilisés en sécurité automobile.

L'homme de métier est ainsi toujours à la recherche de compositions pyrotechniques qui présentent un allumage facile, une combustion entretenue et qui
10 génèrent, à des températures acceptables pour la sécurité automobile, des gaz propres, riches en azote et non toxiques. L'objet de la présente invention est précisément de proposer de telles compositions.

15 L'invention concerne donc une composition pyrotechnique génératrice de gaz comprenant notamment un liant réducteur réticulé, des additifs et une charge oxydante principale comprenant au moins un mélange de perchlorate d'ammonium associé à un capteur de chlore
20 choisi dans le groupe constitué par le nitrate de sodium, le carbonate de lithium et le carbonate de potassium, le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore étant inférieur à 1,5, caractérisé en ce que la teneur pondérale du dit liant représente au
25 maximum 10% du poids total de la composition, en ce que la teneur pondérale de la dite charge oxydante principale est comprise entre 50% et 75% du poids total de la composition et en ce que les dits additifs contiennent au moins un composé du cuivre choisi dans le
30 groupe constitué par l'oxyde cuivrique CuO et par le nitrate basique de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ et contiennent au moins un composé organique azoté choisi dans le groupe constitué par la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium, l'oxamide, le dicyandiamide
35 de formule $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ et les cyanamides

métalliques.

Selon un premier mode préféré de réalisation de l'invention le dit liant est choisi dans le groupe
5 constitué par les liants réticulables à base de résine silicone et par les liants réducteurs réticulables à base de résine époxy. La teneur pondérale du dit liant sera avantageusement comprise entre 6% et 10% du poids total de la composition et la teneur pondérale de la
10 dite charge oxydante principale sera alors avantageusement comprise entre 70% et 75% du poids total de la composition.

Un capteur de chlore préféré est le nitrate de
15 sodium et dans ce cas selon un second mode préféré de réalisation de l'invention, la dite charge oxydante principale sera constituée par des particules de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium coprécipités. De telles particules sont par exemple
20 obtenues par atomisation d'une solution de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium et évaporation de l'eau contenue dans les gouttelettes ainsi obtenues. Cette atomisation et cette évaporation peuvent être réalisés à l'aide des appareils habituellement utilisés
25 pour obtenir des granulés de sels coprécipités. Lorsque la charge oxydante principale contient, à côté du nitrate de sodium, d'autres capteurs de chlore, il est également possible de faire participer ces derniers à la coprécipitation.

30

Les particules de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium coprécipités ont en général une granulométrie comprise entre 10 μ m et 50 μ m.

35

Selon un quatrième mode préféré de réalisation de l'invention le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore est voisin de 0,95.

5 Selon un cinquième mode préféré de réalisation de l'invention, les cyanamides métalliques seront choisis parmi les cyanamides de sodium, de zinc et de cuivre. Le cyanamide de zinc de formule ZnCN_2 est particulièrement préféré.

10 Selon un sixième mode préféré de réalisation de l'invention la dite charge oxydante principale contient également du perchlorate de potassium. Dans ce cas la teneur pondérale de la dite charge en perchlorate de
15 potassium sera avantageusement sensiblement voisine de 1,7 fois sa teneur pondérale en perchlorate d'ammonium.

20 Grâce à leur faible teneur en liant et grâce à la présence d'additifs réactifs à côté de la charge principale oxydante à base de perchlorate d'ammonium et de capteur de chlore, les compositions selon l'invention présentent l'avantage de s'allumer facilement et de brûler à des températures modérées, inférieures ou
25 égales à 2000°K , tout en produisant des gaz propres, riches en azote et non toxiques qui conviennent bien pour gonfler des coussins de protection pour occupants de véhicules automobiles.

30 Lorsque le liant, à l'état non réticulé, se trouve déjà à l'état solide, comme cela est fréquemment le cas avec les liants à base de résine époxy, la fabrication et la mise en forme des compositions selon l'invention se fera avantageusement par pastillage. Dans ce cas les différentes constituants solides de la composition sont
35 broyés séparément à des granulométries comprises entre 10 et 50 micromètres puis sont mélangés en phase sèche.

Le mélange ainsi réalisé est calibré par passage sur une trémie et comprimé à sec sous forme de pastilles ou de disques. La polymérisation du liant réticulable est effectuée par cuisson à chaud, en général pendant deux heures et demie à 100°C ou pendant trente minutes à 120°C.

Lorsque le liant, à l'état non réticulé, se trouve encore à l'état liquide, comme cela est le cas avec les liants à base de résine silicone, mais aussi avec certains liants à base de résine époxy, la fabrication et la mise en forme des compositions selon l'invention se fera avantageusement par extrusion à température dite "ambiante", c'est-à-dire voisine de 20°C. Pour ce faire on introduit dans une extrudeuse à vis réglée en température le liant, en général dilué dans un solvant, par exemple le trichloréthylène, la méthyléthylcétone ou le toluène. On ajoute alors les constituants solides broyés comme précédemment décrit et on extrude la pâte obtenue à la géométrie choisie, par exemple sous forme de brin tubulaire, de couronne lobée multiperforée ou de cylindre multiperforé. Après découpage à la longueur voulue et élimination du solvant par séchage on provoque la polymérisation du liant réticulable par cuisson.

On donne ci-après une description détaillée d'une réalisation préférée de l'invention.

Les compositions selon l'invention se présentent donc fondamentalement comme des compositions pyrotechniques composites constituées essentiellement par un liant réducteur réticulable, par une charge oxydante principale à base de perchlorate d'ammonium et d'au moins un capteur de chlore et par des additifs réactifs.

Le liant est un liant réducteur réticulable dont la teneur pondérale représente au maximum 10% du poids total de la composition. Les compositions selon l'invention sont donc des compositions à faible teneur en liant. Préférentiellement la teneur pondérale en liant sera comprise entre 6 et 10%. Les liants préférés sont les liants réducteurs à base de résine époxy ou à base de résine silicone.

Avant réticulation, ces différents liants peuvent se trouver soit à l'état liquide soit à l'état solide sous forme de poudre à mouler polymérisable à basse température. Les premiers seront préférés pour les compositions destinées à être mises en forme par extrusion tandis que les seconds seront préférés pour les compositions destinées à être mise en forme par pastillage.

La teneur pondérale de la charge oxydante principale est comprise entre 50% et 75% du poids total de la composition, préférentiellement elle sera comprise entre 70% et 75%. Cette charge oxydante principale contient obligatoirement un mélange de perchlorate d'ammonium et d'un capteur de chlore choisi parmi le nitrate de sodium, le carbonate de lithium et le carbonate de potassium. Le capteur de chlore sera souvent du nitrate de sodium. Le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore sera inférieur à 1,5 et souvent voisin de 0,95 de manière à garantir une température de combustion inférieure à environ 2000°K et un taux très faible en oxydes d'azote.

Afin de favoriser encore plus la fixation du chlore provenant du perchlorate d'ammonium, on pourra avantageusement utiliser des particules de perchlorate

d'ammonium coprécipité avec le capteur de chlore, notamment lorsque ce dernier est du nitrate de sodium.

Par ailleurs la charge oxydante principale pourra également, à côté du perchlorate d'ammonium, contenir du
5 perchlorate de potassium qui possède, grâce à l'ion potassium, un capteur de chlore interne

Afin d'améliorer encore la qualité des gaz produits et de garantir un bon allumage et une bonne tenue en
10 combustion des compositions selon l'invention, ces dernières contiennent, à côté de la charge oxydante principale, des additifs réactifs qui comprennent d'une part un composé du cuivre choisi dans le groupe constitué par l'oxyde cuivrique CuO et par le nitrate
15 basique de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ et d'autre part un composé organique azoté choisi dans le groupe constitué par la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium, l'oxamide, le dicyandiamide et les cyanamides métalliques. Parmi les cyanamides métalliques sont
20 préférés les cyanamides de sodium, de zinc et de cuivre et plus particulièrement le cyanamide de zinc ZnCN_2 .

Il est possible d'incorporer à la composition, à côté des dits additifs réactifs, des additifs
25 supplémentaires. Pour les compositions destinées à être mises en forme par extrusion il est par exemple possible d'incorporer comme additif supplémentaire des microperles de silicone. Les constituants de la charge oxydante principale ainsi que les divers additifs
30 utilisables dans le cadre de l'invention se présentent sous forme solide et seront broyés finement, en général à des granulométries comprises entre 10 et 50 μm , avant d'être utilisés pour la formulation et la mise en forme des compositions.

Les exemples qui suivent illustrent certaines possibilités de mise en oeuvre de l'invention sans limiter la portée.

5 Exemples 1 à 31

On a fabriqué et mis sous forme de pastilles de diamètre 7mm les compositions suivantes dont la charge oxydant est constituée par le mélange $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{NaNO}_3$. Le liant a été broyé à une granulométrie comprise entre 20 et 30 μm , le perchlorate d'ammonium à une granulométrie comprise entre 10 et 50 μm , le nitrate de sodium et les composés organiques azotés à une granulométrie voisine de 30 μm , et les composés du cuivre à une granulométrie de quelques μm .

15

Lorsque le perchlorate d'ammonium et le nitrate de sodium sont utilisés sous forme de particules coprécipitées, il n'est pas nécessaire de procéder à un broyage préalable, en effet ces particules ont une granulométrie comprise entre 10 et 50 μm , souvent voisine de 20 μm .

20

Le tableau n°1 qui suit résume les teneurs pondérales des différentes compositions en pourcents.

25

Les abréviations utilisées ont les significations suivantes :

PA/NS = rapport pondéral perchlorate d'ammonium/nitrate de sodium,

30

NG = nitroguanidine,

NGu = nitrate de guanidinium,

Oxam = oxamide,

NBCu = nitrate basique de cuivre,

Rdt = rendement gazeux (en moles pour 100g de composition).

35

Sil. = silicone

CH = $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{NaNO}_3$

Epo. = époxy

Ex = exemple

TABLEAU N°1

5	Ex.	<u>Liant</u>		CH	PA/NS	CuO	.NBCu	.NG.	NGu.	Oxam.	Rdt.
		Sil. epo.									
10	1	-	4	75	0,95	13	-	-	8	-	2,3
	2	-	6	75	0,95	-	11	8	-	-	2,5
	3	-	5	75	0,95	12	-	-	8	-	2,4
	4	-	6	75	0,95	11	-	8	-	-	2,4
	5	6	-	75	0,95	11	-	8	-	-	2,4
15	6	-	6	75	0,95	10	-	9	-	-	2,5
	7	-	6	75	0,95	-	11	-	8	-	2,6
	8	-	7	75	0,95	-	11	7	-	-	2,55
	9	-	6	70	0,95	16	-	-	8	-	2,3
	10	-	7	70	0,95	16	-	7	-	-	2,3
20	11	-	6	75	0,95	11	-	-	8	-	2,4
	12	-	7	75	0,95	11	-	7	-	-	2,4
	13	6	-	75	0,95	11	-	-	8	-	2,4
	14	-	6	75	0,95	8	-	11	-	-	2,55
	15	-	7	75	0,95	9	-	9	-	-	2,5
25	16	-	7	75	0,95	11	-	-	7	-	2,4
	17	8	-	77	0,95	10	-	5	-	-	2,4
	18	-	8	75	0,95	-	9	8	-	-	2,61
	19	8	-	75	0,95	12	-	-	5	-	2,3
	20	-	8	75	0,95	9	-	8	-	-	2,6
30	21	-	7	70	0,95	11	-	12	-	-	2,5
	22	8	-	70	0,95	14	-	8	-	-	2,3
	23	8	-	75	0,95	9	-	8	-	-	2,5
	24	-	6	70	0,95	11	-	-	13	-	2,5
	25	-	8	75	0,95	9	-	-	8	-	2,5
35	26	-	7	70	0,95	8	-	15	-	-	2,7

27	8	-	77	0,95	5	-	10	-		2,6
28	8	-	75	0,95	9	-	-	8		2,5
29	-	6	73	0,95	6	-	-	15		2,5
30	8	-	70	0,95	14	-	-	8		2,3
31	-	8	75	0,95	9	-	-	-	8	2,5

L'évaluation théorique des performances de ces compositions dans un générateur de gaz pour coussin de 60 litres figure dans le tableau n°2 qui suite.

Les abréviations utilisées ont le significations suivantes :

TcK = température de combustion en degrés Kelvin.

COppm = teneur des gaz en monoxyde de carbone exprimée en ppm (ramenée à un volume de 2,5m³).

NOxppm = teneur globale des gaz en oxydes d'azote exprimée en ppm (ramenée à un volume de 2,5m³).

rés. Tc = teneur globale des gaz en résidus solides, exprimée en pourcents, à la température de combustion.

rés. 1000°K = teneur globale des gaz à 1000K° en résidus solides, exprimées en pourcents. (1000°K correspondent approximativement à la température en sortie de générateur).

TABLEAU N°2

Exemple	TcK.	COppm.	NOxppm.	résTc.	rés 1000K
1	1570	0	11	39	39
2	1636	0	12	32	33
3	1640	0	13	37	38
4	1650	0	13	35	37
5	1660	0	13	36	38

5	6	1686	0	14	34	36
	7	1693	0	17	32	33
	8	1703	0	15	32	33
	9	1720	0	16	38	40
	10	1730	0	16	38	40
10	11	1735	0	17	35	37
	12	1745	0	17	35	37
	13	1750	0	18	36	38
	14	1754	0	17	32	34
	15	1809	0	20	32	35
15	16	1815	0	21	34	37
	17	1830	0	20	37	39
	18	1858	0	21	29	32
	19	1880	0	23	37	41
	20	1890	0	23	32	34
20	21	1890	0	22	32	35
	22	1910	0	24	37	41
	23	1920	0	29	34	37
	24	1925	0,1	26	31	35
	25	1960	0,1	27	30	34
25	26	1965	0,2	26	28	32
	27	1970	0,1	27	30	35
	28	1990	0,2	29	33	37
	29	1990	0,2	31	25	30
	30	1990	0,2	26	36	41
	31	2000	0,3	26	30	35

30 Il ressort des tableaux 1 et 2 que les diverses compositions essayées satisfont aux objectifs de l'invention, les compositions 1 à 21 étant particulièrement intéressantes par leurs températures de combustion très modérées et du fait que pour ces 35 compositions il y a une quasi-égalité entre les valeurs

obtenues pour les résidus solides à la température de combustion et celles obtenues à 1000°K, ce qui signifie que pour ces compositions l'intégralité des résidus solides est formée dans la chambre de combustion, avant
5 filtration.

Exemples 32 à 39

Le tableau n°3 qui suit présente d'autres
10 compositions selon l'invention avec leur évaluation théorique. Les abréviations utilisées sont les mêmes que précédemment la nouvelle abréviation "DCDA" représentant le dicyandiamide.

Tableau n°3

15

Exemple	32	33	34	35	36	37	38	39
Liant épo	7	6	6	8	5	5	5	5
NH ₄ ClO ₄							44	22
+							+	
NaNO ₃	70	75	75	38	38	65	10	-
PA/NS	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	2,1	-	-
KClO ₄	-	-	-	37	37	-	-	37
Li ₂ CO ₃	6	-	-	-	-	10	21	16
25 CuO	16	8	10	9	9	11	11	11
NG	-	11	5	8	6	-	-	-
DCDA	-	-	-	-	5	9	9	9
Oxam	-	-	4	-	-	-	-	-
Tck	1870	1896	1898	1978	1990	2002	1940	1960
30 Rdt	2,5	2,7	2,6	2,2	2,2	2,6	2,34	1,93
COppm	0	0	0	0,2	0,2	0,45	0,6	0,4
NOxppm	21	23	22	26	29	20	11	18
rés.Tc	32	26	27	31	31	25	30	37
35 rés.1000K	35	29	31	39	39	34	36	45

Résultats complémentaires

Les pastilles des exemples 11, 25, 37, 38 et 39 ont servi à remplir des générateurs de gaz pour coussin de 5 60 litres. Ces générateurs ont été placés dans des containers de 60 litres et allumés. On a mesuré la température de combustion réelle des chargements ainsi que les teneurs en monoxyde de carbone et en oxydes d'azote des gaz à l'intérieur des dits containers à 10 l'aide de tubes "DRAEGER".

Les résultats ont été les suivants :

- chargement constitué à partir des pastilles de l'exemple 11 :

15 température de combustion : 1735°K
 teneur en oxydes d'azote : 1500-2500ppm
 teneur en monoxyde de carbone : 400 ppm.

- chargement constitué à partir des pastilles de l'exemple 25 :

20 température de combustion : 1960°K
 teneur en oxydes d'azote : 1500-2000 ppm
 teneur en monoxyde de carbone : 1000 ppm.

- chargement constitué à partir des pastilles de l'exemple 37 :

25 température de combustion : 2002°K
 teneur en oxydes d'azote : 1500 ppm
 teneur en monoxyde de carbone : 1500 ppm.

30 - chargement constitué à partir des pastilles de l'exemple 38 :

 température de combustion : 1940°K
 teneur en oxydes d'azote : 700 ppm
 teneur en monoxyde de carbone : >3000 ppm.

- chargement constitué à partir des pastilles de
l'exemple 39 :

température de combustion : 1960°K

teneur en oxydes d'azote : 900 ppm

5 teneur en monoxyde de carbone : 1200 ppm.

10

15

20

25

30

35

Revendications

1. Composition pyrotechnique génératrice de gaz comprenant notamment un liant réducteur réticulé, des
5 additifs et une charge oxydante principale comprenant au moins un mélange de perchlorate d'ammonium associé à un capteur de chlore choisi dans le groupe constitué par le nitrate de sodium, le carbonate de lithium et le carbonate de potassium, le rapport pondéral perchlorate
10 d'ammonium/capteur de chlore étant inférieur à 1,5, caractérisée en ce que la teneur pondérale du dit liant représente au maximum 10% du poids total de la composition, en ce que la teneur pondérale de la dite charge oxydante principale est comprise entre 50% et 75%
15 du poids total de la composition, et en ce que les dits additifs contiennent au moins un composé du cuivre choisi dans le groupe constitué par l'oxyde cuivrique CuO et par le nitrate basique de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ et contiennent au moins un composé
20 organique azoté choisi dans le groupe constitué par la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium, l'oxamide, le dicyandiamide et les cyanamides métalliques.
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en
25 ce que le dit liant est choisi dans le groupe constitué par les liants réducteurs réticulables à base de résine silicone et par les liants réducteurs réticulables à base de résine époxy.
3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en
30 ce que la teneur pondérale du dit liant est comprise entre 6% et 10% du poids total de la composition.
4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en
35 ce que la teneur pondérale de la dite charge oxydante

principale est comprise entre 70% et 75% du poids total de la composition.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que la dite charge oxydante principale comprend du perchlorate d'ammonium et du nitrate de sodium coprécipités.
6. Composition selon la revendication 5 caractérisé en ce que les particules de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium coprécipités ont une granulométrie comprise entre 10 μm et 50 μm .
7. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore est voisin de 0,95.
8. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que les dites cyanamides métalliques sont constitués par les cyanamides de sodium, de zinc et de cuivre.
9. Composition selon la revendication 8 caractérisé en ce que le dit cyanamide métallique est le cyanamide de zinc ZnCN_2 .
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisée en ce que la dite charge oxydante principale contient également du perchlorate de potassium.

30

35

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

Après l'accomplissement de la procédure prévue par les textes rappelés ci-dessus, le brevet est délivré. L'Institut National de la Propriété Industrielle n'est pas habilité, sauf dans le cas d'absence **manifeste** de nouveauté, à en refuser la délivrance. La validité d'un brevet relève exclusivement de l'appréciation des tribunaux.

L'I.N.P.I. doit toutefois annexer à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention. Ce rapport porte sur les revendications figurant au brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- ☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☒ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION	
Référence des documents (avec indication, le cas échéant, des parties pertinentes)	Revendications du brevet concernées
NEANT	
2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL EP 0 718 257 A (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) 26 Juin 1996 & FR 2 728 562 A (SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS) DE 44 42 037 C (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 21 Décembre 1995 EP 0 519 485 A (DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT) 23 Décembre 1992	
3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES	
Référence des documents (avec indication, le cas échéant, des parties pertinentes)	Revendications du brevet concernées
NEANT	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.